

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08125185 A**

(43) Date of publication of application: **17.05.96**

(51) Int. Cl. **H01L 29/786**
H01L 21/336
C23C 14/02
H01L 21/205

(21) Application number: 06257146

(22) Date of filing: 21.10.94

(71) Applicant: OMI TADAHIRO

(72) Inventor: OMI TADAHIRO

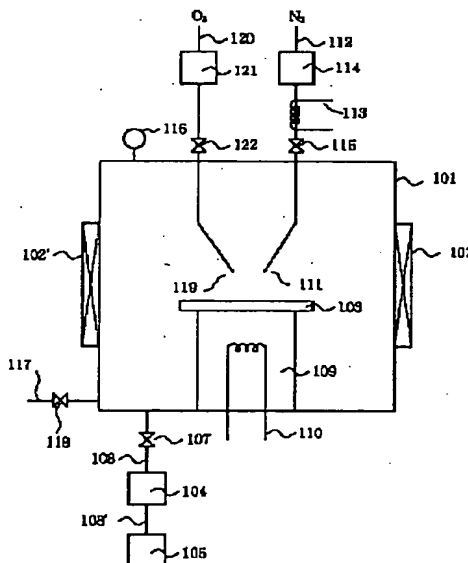
(54) METHOD AND SYSTEM FOR FABRICATING THIN FILM TRANSISTOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To fabricate a high performance thin film transistor stably on a glass substrate and a plastic substrate by introducing an inert gas heated to a predetermined temperature into a space set with a substrate prior to formation of a thin film constituting a thin film transistor thereby removing impurities from the surface of the substrate.

CONSTITUTION: N₂ gas heated by means of a heater 113 is blown onto a glass substrate 103. Adsorbed water molecules of several molecular layers, which can not be desorbed under ordinary vacuum state, can be desorbed effectively from the surface through interaction between the heated gas and the adsorbed molecule. Since a high quality thin film can be formed, with high adhesion, even onto a glass or plastic substrate, a thin film transistor having higher performance and stabilized characteristics can be fabricated with high yield.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-125185

(43)公開日 平成8年(1996)5月17日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|----------------|---------------------|
| H 0 1 L 29/786 | | | | |
| 21/336 | | | | |
| C 2 3 C 14/02 | | 8939-4K | | |
| H 0 1 L 21/205 | | 9056-4M | | |
| | | | H 0 1 L 29/ 78 | 6 2 7 Z |
| | | | 審査請求 未請求 | 請求項の数10 O L (全 9 頁) |

(21)出願番号 特願平6-257146

(22)出願日 平成6年(1994)10月21日

(71)出願人 000205041

大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301

(72)発明者 大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の301

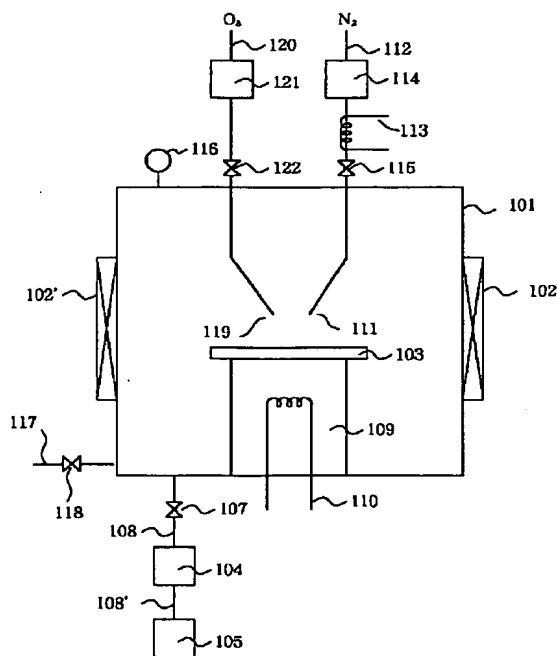
(74)代理人 弁理士 福森 久夫

(54)【発明の名称】 薄膜トランジスタ製造方法並びに製造装置

(57)【要約】

【目的】 本発明は、ガラスまたはプラスチック基板上に高性能薄膜トランジスタを安定して作製可能な製造方法及び製造装置を提供することを目的とする。

【構成】 ガラス基板またはプラスチック基板上に薄膜トランジスタを作製する薄膜トランジスタ製造方法であって、薄膜トランジスタを構成する薄膜を形成する前に、前記基板を設置した空間に所定の温度に加熱した不活性ガスを導入し、前記基板と前記不活性ガスを接触させて基板表面の吸着物を除去することを特徴とする。さらに、前記不活性ガスの導入を所定の圧力になるまで行い、続いて300(1/sec)以上の排気速度で所定の圧力まで急激に排気するという操作を、繰り返し行うことが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス基板またはプラスチック基板上に薄膜トランジスタを作製する薄膜トランジスタ製造方法であって、薄膜トランジスタを構成する薄膜を形成する前に、前記基板を設置した空間に所定の温度に加熱した不活性ガスを導入し、前記基板と前記不活性ガスを接触させて基板表面の不純物を除去することを特徴とする薄膜トランジスタ製造方法。

【請求項 2】 ガラス基板またはプラスチック基板上に薄膜トランジスタを作製する薄膜トランジスタ製造方法であって、薄膜トランジスタを構成する薄膜を形成する前に、前記基板を所定の温度に加熱した状態で前記基板を設置した空間内に不活性ガスを導入し、前記基板と前記不活性ガスを接触させて基板表面の不純物を除去することを特徴とする薄膜トランジスタ製造方法。

【請求項 3】 前記不活性ガスの導入を所定の圧力になるまで行い、続いて 300 (1/sec) 以上の排気速度で所定の圧力まで急激に排気するという操作を、繰り返し行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜トランジスタ製造方法。

【請求項 4】 前記不活性ガス中の不純物濃度は、1 ppb 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ製造方法。

【請求項 5】 前記不活性ガスの代わりに、オゾンまたはオゾンを含む混合ガスを用いることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ製造方法。

【請求項 6】 前記不活性ガスにより不純物を除去する前に、オゾンまたはオゾンを含む混合ガスを前記空間内に導入して前記基板と接触させ、その後真空状態にすることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ製造方法。

【請求項 7】 ガラス基板またはプラスチック基板表面の不純物を除去するための真空処理室と、該基板上に薄膜トランジスタを構成する薄膜を形成するための成膜室を少なくとも 1 つ有する薄膜トランジスタ製造装置であって、前記真空処理室は、不活性ガスまたは／及びオゾンを加熱して吹き出す手段と、排気手段と、前記成膜室との間で基板を搬出入するための手段とを有することを特徴とする薄膜トランジスタ製造装置。

【請求項 8】 前記真空処理室は、前記基板の加熱手段を有することを特徴とする請求項 7 に記載の薄膜トランジスタ製造装置。

【請求項 9】 前記排気手段は、300 (1/sec) 以上の排気速度を有することを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の薄膜トランジスタ製造装置。

【請求項 10】 前記真空処理室の内面は、酸化クロム不動態膜が形成されていることを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は薄膜トランジスタ製造方法並びに製造装置に係わり、特にガラス基板またはプラスチック基板上に高特性の薄膜トランジスタを安定して形成するための製造方法並びに製造装置に関する。

【0002】

【関連技術】薄膜トランジスタは液晶表示装置等のスイッチング素子として広く用いられており、その基板には通常ガラス基板が用いられる。

10 【0003】本発明者は、薄膜トランジスタ特性の安定化、歩留まり向上を検討する過程で、従来の方法でガラス基板上に薄膜トランジスタを作製すると、例えばシリコンウエハの酸化膜上に作製した場合に比べて、特性が安定せずまた絶縁破壊による歩留まりが低下するという知見を得た。

【0004】そこで、この原因を鋭意検討した結果、ガラス基板の場合は、シリコン基板のように高温処理ができないためガラス基板に数分子層の水分や有機物が残存し、これが薄膜形成時に徐々に脱離し薄膜の特性を低下させ、その結果として薄膜トランジスタ性能の安定性や歩留まりを低下させていることが分かった。

20 【0005】従って、ガラス基板を用いた場合、より高性能で特性が安定した薄膜トランジスタを歩留まり良く製造するには、ガラス基板に吸着した不純物を低温で完全に除去できる方法、装置が必要となる。

【0006】一方、ガラス基板は落としたときの衝撃で破損し易いため、携帯用装置等に用いづらいという欠点がある。また、一層軽量化したいという要求もある。そこで、薄膜トランジスタの基板としてプラスチック基板を用いる検討がされているが、プラスチック基板の場合、より低温で上記不純物除去処理を行う必要がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の状況に鑑み、ガラス基板及びプラスチック基板上に高性能薄膜トランジスタを安定して作製することが可能な薄膜トランジスタ製造方法並びに製造装置を提供することを目的とする。

【0008】

40 【課題を解決するための手段】本発明の薄膜トランジスタ製造方法は、ガラス基板またはプラスチック基板上に薄膜トランジスタを作製する薄膜トランジスタ製造方法であって、薄膜トランジスタを構成する薄膜を形成する前に、前記基板を設置した空間に所定の温度に加熱した不活性ガスを導入し、前記基板と前記不活性ガスを接触させて基板表面の不純物を除去することを特徴とする。

【0009】本発明の他の薄膜トランジスタ製造方法は、ガラス基板またはプラスチック基板上に薄膜トランジスタを作製する薄膜トランジスタ製造方法であって、薄膜トランジスタを構成する薄膜を形成する前に、前記基板を所定の温度に加熱した状態で前記基板を設置した

空間内に不活性ガスを導入し、前記基板と前記不活性ガスを接触させて基板表面の不純物を除去することとを特徴とする。

【0010】前記不活性ガスの導入を所定の圧力になるまで行い、続いて300(1/sec)以上の排気速度で所定の圧力まで急激に排気するという操作を、繰り返すのが好ましい。また、前記不活性ガス中の不純物濃度は、1ppb以下とするのが好ましい。

【0011】本発明の薄膜トランジスタ製造方法は、前記不活性ガスの代わりに、オゾンまたはオゾンを含む混合ガスを用いることを特徴とする。

【0012】また、前記不活性ガスによる不純物を除去する前に、オゾンまたはオゾンを含む混合ガスを前記空間内に導入して前記基板と接触させ、その後真空状態にすることを特徴とする。

【0013】本発明の薄膜トランジスタ製造装置は、ガラス基板またはプラスチック基板表面の不純物を除去するための真空処理室と、該基板上に薄膜トランジスタを構成する薄膜を形成するための成膜室を少なくとも1つ有する薄膜トランジスタ製造装置であって、前記真空処理室は、不活性ガスまたは／及びオゾンを加熱して吹き出す手段と、排気手段と、前記成膜室との間で基板を搬出入するための手段とを有することを特徴とする。さらに前記真空処理室は、前記基板の加熱手段を設けるのが好ましい。

【0014】前記排気手段は、300(1/sec)以上の排気速度を有するものが好ましい。また、前記真空処理室は、内面に酸化クロム不動態膜を形成したものであるのが望ましい。

【0015】本発明は、前記不純物は水分または有機不純物である場合に、特に効果的である。

【0016】

【作用】真空中に設置したガラス基板上に加熱した高純度の不活性ガスを吹き出し、ガラス基板表面と加熱ガスを接触させることにより、加熱ガスと吸着分子の相互作用により、通常の真空状態にいたただけでは脱着しきれない数分子層の吸着水分分子を表面から効果的に脱着させることが可能となる。

【0017】また、ガラス基板を真空室内に設置し内部を真空にした後、加熱した不活性ガスを吹き出し、真空室内が所定の圧力になったところで排気して再び真空にする操作を繰り返すことにより（この操作を以後回分バージと呼ぶ）、水分の脱着効果はより向上する。特に、排気の際、排気速度を300(1/sec)以上で急速に排気すると、吸着水分の除去効率はより一層向上する。この理由は現在のところ明かではないが、高い圧力から真空まで一気に高速で排気すると、特に 10^{-2} Torr程度以上の粘性流領域では、基板表面で高速のガス流が生じて、吸着している不純物分子を取り去るためと考えられる。

【0018】また、加熱したガスを用いる代わりに、ガスは加熱せず基板そのものを加熱することによっても、同様な水分脱着効果が得られる。さらには、加熱ガスと基板加熱を併用して用いても良い。さらに、ガスは基板に吹き付けるのが良く、また吹き付け位置を移動させても良い。

【0019】ガスまたは基板の加熱温度は、上記の回分バージの回数を多くすれば低い温度でも同様な効果が得られることから、バージ回数との兼ね合いで適宜決めれば良い。また、基板の大きさ、材質等により基板に歪等が生じることから、基板温度はこれにより制限される。例えば、ガラス基板の場合、10cm角では300℃以下、45×35cm角では250℃以下が好ましい。また、プラスチック基板では、例えばポリカーボネートの場合、歪等が起きない100℃以下とするのが好ましい。

【0020】本発明の不活性ガスは、例えばN₂、Ar等が好適に用いられ、不活性ガス中の不純物濃度が1ppm以下、さらには1ppb以下のものが好ましいが、この純度は真空処理室の容積、加熱温度、基板の種類、または使用目的等によって、これ以下の純度の不活性ガスを用いても良いことは言うまでもない。

【0021】基板表面に水分以外に有機物が吸着している場合、上記不活性ガスによる処理により有機物も一部除去されるが、完全に除去するには、オゾンガスによる処理を行うのが好ましい。この場合、所定の濃度、圧力のオゾン雰囲気中に基板を所定時間放置し、その後減圧する事により表面の有機物は完全に除去できる。また、上記したように回分バージを行っても良い。オゾンは、オゾン発生器にO₂ガス（あるいは10%程度のN₂を含むO₂ガス等）をオゾン発生器に導入することにより得られ、濃度は真空処理室内の圧力、基板温度、放置時間、基板材質等により適宜決定される。

【0022】本発明のプラスチック基板としては、前述したポリカーボネートが好適に用いられるが、表面に無機系のコーティングを施したもので良い。

【0023】次に本発明の薄膜トランジスタ製造装置の真空処理室の一例を図1に示す。

【0024】図1において、101は真空処理室であり、ゲートバルブ102、102'を介してそれぞれ不図示のロードロック室及びスバクタ装置と接続され、不図示の搬送機構により、各室間で基板の搬出入が可能な構造となっている。

【0025】真空処理室101は、排気手段（例えばターボ分子ポンプ104及び粗引きポンプ105）に、バルブ107、真空排気通路108、108'を介して接続され、内部を 10^{-8} ~ 10^{-10} Torrに保つことができる。なお、真空処理室101及び真空排気通路108、108'は、例えば、その内表面は鏡面研磨した後Cr₂O₃膜の不動態膜を形成したSUS316L等を用

いるのが好ましい。これにより、放出ガス及び水分の吸着が極めて少ない表面とすることができる。

【0026】103は基板、109は基板支持台で、内部に加熱手段（ヒータ）110が設けられている。111は基板103に不活性ガスを吹き出す手段で、ガス供給通路112と接続されている。ガス供給通路112には、不活性ガスを所定の温度まで加熱するためのヒータ113、マスフローコントローラ114、バルブ115が設置されている。

【0027】一方、119はガラス基板上にオゾンガスを吹き出し手段で、ガス供給通路120を介して不図示のオゾン発生器と接続されている。尚、ガス供給通路120には、マスフローコントローラ121、バルブ122が設置されている。

【0028】以上の図1の装置を用いて基板の吸着不純物の除去処理を行うには、例えば次のようにして行う。

【0029】まず、ゲートバルブ102を開け、ロードロック室からガラス基板を支持台109上に搬入、設置し、真空処理室101内部を減圧する。続いて、バルブ107を閉じてバルブ115を開け、ガス吹き出し手段111からヒータ112で加熱した不活性ガスをガラス基板103上に供給する。

【0030】圧力計116によって真空処理室101の圧力をモニタしながら、所定の値（ 1.5 kg/cm^2 程度以下）になるまで不活性ガスを供給し続け、その後バルブ115を閉じバルブ107を開けて、例えば排気速度300（ $1/\text{sec}$ ）以上のターボ分子ポンプ104と粗引きポンプ105によって、真空処理室101内を急速に排気する。

【0031】以上の操作（回分バージ）を数回繰り返すことにより、基板表面の吸着不純物を除去することが可能となる。

【0032】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことは言うまでもない。

【0033】（実施例1）図1を用いて本発明の第1の実施例を説明する。

【0034】まず、ヒータ113によって加熱された N_2 ガスをガラス基板103上に吹きつけた時、 N_2 ガスの吹き出し口111における N_2 ガスの温度とガラス基板103の温度の関係を調べた。結果を図2に示す。図2が示すように、 N_2 ガスの温度を上昇させることにより、ガラス基板103の温度が上昇することが分かる。

【0035】以上の実験結果から、本実施例では吹き出し口111における N_2 ガスの温度を、 300°C としてガラス基板103上に吹きつけ、ガラス基板103の温度を 200°C として実験を行った。

【0036】ゲートバルブ102を開けロードロック室からガラス基板を搬入し、支持台109上に設置し、容

積10Lの真空室101内部を 10^{-7}Torr まで減圧した。続いて、バルブ107を閉じてバルブ115を開け、ガス吹き出し口111からヒータ112で 300°C に加熱した N_2 ガスを 1000 sccm の流量でガラス基板103上に供給した。ガラス基板103は徐々に上昇し 200°C 程度まで加熱された。

【0037】真空処理室101の圧力を圧力計116によってモニタしながら、 1.1 kg/cm^2 となるまで N_2 ガスを供給し続け、圧力が 1.1 kg/cm^2 に達した後、バルブ115を閉じ、バルブ107を開けて、排気速度300（ $1/\text{sec}$ ）のターボ分子ポンプ104と粗引きポンプ105によって、真空処理室101内を約90秒で 10^{-7}Torr まで急速排気した。以上の N_2 ガスの供給、急速排気の操作（回分バージ）を複数回繰り返した。

【0038】回分バージ終了後、バルブ107を閉じて室温の N_2 ガスをガス吹き出し口111から 1200 sccm 供給し、真空処理室101内を大気圧とした。大気圧となったところで、ガス通路117に設置したバルブ118を開け、 N_2 ガスを不図示の大気圧イオン化質量分析計に導入した。この時、ヒータ110によってガラス基板103の温度を略々 300°C まで加熱し、ガラス基板103からの放出水分量を大気圧イオン化質量分析計によって測定できるようにした。

【0039】図3に、回分バージの回数と放出水分量との関係を示す。また、比較のために本実施例の回分バージを行わない時のガラス基板表面からの放出水分量を図3に併せて示した。

【0040】図3が示すように、回分バージを行う前のガラス表面からの放出水分量は略々 1000 ppb あったが回分バージを1回行うことによって、放出水分量は略々 20 ppb となり、5回行うことによって略々 1 ppb と供給ガスの水分濃度まで減少できることが分かった。

【0041】以上の結果より、本実施例の方法により、ガラス基板103上に吸着している水分を効果的に除去できることが明らかとなった。

【0042】次に、上記回分バージを5回とし、 N_2 ガス吹き出し口111の N_2 ガスの温度を変化させた時の放出水分量を測定した。その結果を図4に示す。図4が示すように、ガラス基板103の温度が室温であっても、回分バージによって、ガラス基板103上の水分を略々 10 ppb とする事が可能であり、さらに、ガラス基板の温度を上昇させることによって、吸着水分の除去効率が増加することが分かる。

【0043】本実施例では、回分バージを行うガスに N_2 ガスを用いたが、 N_2 ガスに限らず Ar でも同様の効果が確認された。また、加熱した N_2 ガスを例えばガラス基板上に吹きつけたが、基板の温度を直接ヒータ110で加熱した場合も同様な傾向の結果が得られている。

【0044】また、回分バージを行う際の基板の温度は、室温以上であれば回分バージの回数をコントロールする事によって、種々の温度において効果的に吸着水分を除去することが可能である。

【0045】（実施例2）図1に示した装置を用いて本発明の第2の実施例を説明する。本実施例では、オゾンガスを基体表面に吹きつけることによって基体表面に付着している有機不純物を除去する実験を行った。

【0046】ロードロック室からガラス基板103を真空処理室101に搬入し、支持台109上に設置し、実施例1と同様にしてガラス基板103の温度を200℃とした回分バージによって基板表面から吸着水分を除去した後、真空処理室101を 10^{-8} Torrまで排気した。

【0047】次にバルブ122を開き、オゾンガス500sccmを吹き出し口115からガラス基板103上に吹きつけた。なお、オゾンガスは10%N₂を含むO₂ガスをオゾン発生器に導入して発生させたもので、O₂を2%含むガスである。

【0048】圧力が30mmTorrとなるようにバルブ107を調節し、オゾンガスを供給している時間をそれぞれ1、2、3、5、10分間保持した後、バルブ122を閉じ、真空処理室101内を 10^{-8} Torrとなるまで排気した。

【0049】ゲートバルブ102を開け、ロードロック室に基板を搬送後、ロードロック室にN₂ガスを導入し、大気圧としてガラス基板を取り出した。

【0050】取り出したガラス基板103の表面に残留している有機物量をフーリエ変換赤外分光光度計によって評価した。その結果を図5に示す。なお、比較のため図5には、未処理のガラス基板についての測定結果併せて示してある。

【0051】未処理のガラス基板では、 1.2×10^{15} 分子/cm²の有機不純物が認められたのに対し、本実施例のオゾンガス処理を行った基板では、オゾンガスの処理時間とともに吸着有機物量は急激に減少し、処理時間を3分以上ではフーリエ変換赤外分光光度計の検出限界以下となることが分かった。

【0052】以上の結果より、本発明により基体表面上に残留している有機不純物を除去することが明らかとなった。

【0053】本実施例ではガラス基板の温度は略々室温の状態で実験を行ったが、基板を加熱することにより、一層高い効果が得られることが確認されている。また、例えば、紫外光を用いオゾンガスを励起させることによって、本実施例より低濃度のオゾンガスによって効率よく例えばガラス基板上の有機不純物を除去することも可能である。

【0054】（実施例3）本実施例では、ポリカーボネート基板を用いて、実施例1と同様な処理を行った。

【0055】本実施例では、基板の温度を100℃となるように加熱N₂ガスを基板に吹きつけ、真空処理室の圧力を 1.0 kg/cm^2 となるまでN₂ガスを供給し続け、この後、排気速度300(1/sec)のターボ分子ポンプ104と粗引きポンプ105によって、90秒間排気した。この操作を10回繰り返した。これ以外は、実施例1と同様である。

【0056】次に、ゲートバルブ102'をあけ基板をスパッタ装置（不図示）に搬送し、Cr膜を100nm成膜した。Cr膜の付着強度をテープ試験で評価した。Cr膜をナイフで1mmピッチの傷をつけ、テープを張りつけた後一気にテープを引きはがした。比較のため、本実施例の処理を行わずに成膜したCr膜についても同様な評価を行った。

【0057】未処理のCr膜では、ほぼ半数のCr片が剥離したのに対し、本実施例のCr膜は全く剥離せず、本実施例の処理により密着性の極めて優れた薄膜が形成できることが分かった。

【0058】（実施例4）本実施例では、図7(a)、(b)に示す構造の素子を図6に示す薄膜トランジスタ製造装置を用いて作製した。

【0059】図6において、601はロードロック室、602は図1と同様の構造を有する真空処理室、603はスパッタ装置、604はSiN_x用PCVD装置、605はi型a-Si用PCVD装置、606はn型a-Si用PCVD装置、607は基板を各処理装置に振り分けるためのトランスファー室である。

【0060】まず、図7(a)に示す絶縁耐圧測定用素子を作製し、絶縁耐圧に及ぼす本発明の処理の効果を調べた。

【0061】ガラス基板10枚入りのカセットにロードロック室601に設置し内部を真空にした後、真空処理室602内に基板を一枚ずつ搬送設置し、処理を行った後トランスファー室607のカセット内に搬送収納した。真空処理室での処理は実施例2と同様にしてオゾンガスによる処理を5分間行い、続いて実施例1と同様にして300℃のN₂ガスによる回分バージを5回行った。

【0062】次に、カセットの基板を一枚ずつスパッタ室603に搬送して、Cr膜を100nm形成した後、再びトランスファー室のカセットに収納した。全ての基板にCr膜を形成後、ガラス基板を再びロードロック室のカセットに戻して、外部に取り出した。

【0063】Cr膜を所定の形状にパターニングして下部電極702を形成した後、再びロードロック室601に設置し、上記の方法と同様にしてオゾンおよびN₂ガスによる処理を行い、トランスファー室のカセットに収納した。続いて、SiN_x用PCVD装置604でa-SiN_x703を300nm形成した。全ての基板にa-SiN_x膜を形成後、スパッタ室603に基板を搬送

しCr膜を100nm形成し、上記と同様にしてロードロック室から外部に取り出した。

【0064】Cr膜を所定の形状にパターンニングして上部電極702'を形成し、また下部電極を取り出すためにSiN_x膜の窓開けを行い、基板1枚当たり図7

(a)の構造の素子を100個作製した。

【0065】また、比較サンプルとして、真空処理室602での処理をしなかったことを除いては、本実施例のサンプルと同様にして図7(a)の構造の素子を作製した。

【0066】以上のようにして作製したサンプルについて、それぞれ10枚の基板で絶縁耐圧を測定したところ、比較サンプルの値は 6.0 ± 1.0 MV/cmであったのに対し、本実施例のサンプルは 9.6 ± 0.2 MV/cmと高耐圧の上、ばらつきが小さいことが分かった。

【0067】次に、図6の装置を用いて、上記図7

(a)の素子と同様の操作により、図7(b)に示す薄膜トランジスタを100個含む基板を10枚作製した。なお、a-SiN_x(300nm)703、i型a-Si(100nm)704、n⁺型a-Si(20nm)705はそれぞれPCVD装置604、605、606で連続して成膜した。また、Al706は他の装置で200nm成膜した。

【0068】従来の薄膜トランジスタの場合、静電気により絶縁膜(a-SiN_x)の破壊が計8個のトランジスタで起こったが、本実施例の薄膜トランジスタは、絶縁膜の破壊は全くなく、安定して薄膜トランジスタを製造できることが分かった。

【0069】また、トランジスタの特性も安定し、閾値のバラツキは ± 0.1 Vと極めて安定したものであった。一方、従来サンプルは、破壊したサンプルを除いて ± 2 Vであった。

【0070】

【発明の効果】本発明により、ガラス基板またはプラスチック基板であっても、付着力が高く、高品質な薄膜が形成でき、その結果、より高性能で特性の安定した薄膜トランジスタを高い歩留まりで製造することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄膜トランジスタ製造装置の不純物除去用真空処理室の一例を示す概念図である。

【図2】N₂ガス温度と基板温度との関係を示すグラフである。

【図3】基板からの放出水分量と回分バージ数との関係を示すグラフである。

【図4】N₂ガス温度と基板からの放出水分量濃度の関係を示すグラフである。

【図5】オゾン処理時間と残留有機不純物量との関係を示すグラフである。

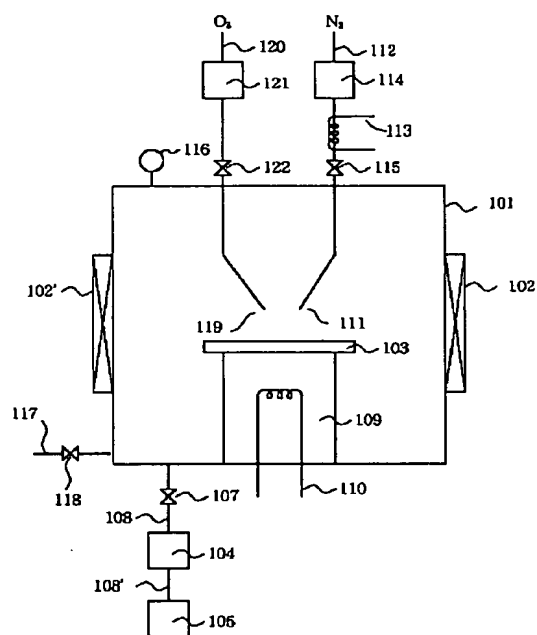
【図6】本発明の薄膜トランジスタ製造装置の一例を示す概念図である。

【図7】評価に用いた素子の構造を示す概念図である。

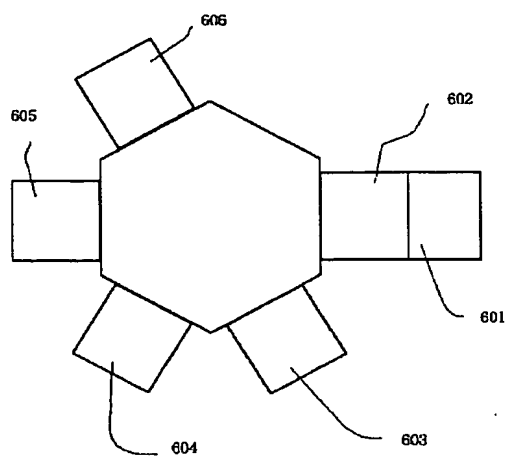
【符号の説明】

- 101 真空処理室、
- 102、102' ゲートバルブ、
- 103 基板、
- 104 ターボ分子ポンプ、
- 105 粗引きポンプ、
- 107、115、122 バルブ、
- 108、108' 真空排気通路、
- 109 基板、
- 110 加熱手段(ヒータ)、
- 111 不活性ガスを吹き出す手段、
- 112 ガス供給通路、
- 113 ヒータ、
- 114 マスフローコントローラ、
- 116 圧力計、
- 119 オゾンガス吹き出し手段、
- 120 ガス供給通路、
- 121 マスフローコントローラ、
- 30 601 ロードロック室、
- 602 真空処理室、
- 603 スパッタ装置、
- 604 SiN_x用PCVD装置、
- 605 i型a-Si用PCVD装置、
- 606 n⁺型a-Si用PCVD装置、
- 607 トランスファー室、
- 701 ガラス基板、
- 702、702' Cr膜、
- 703 a-SiN_x、
- 40 704 i型a-Si、
- 705 n⁺型a-Si、
- 706 Al膜。

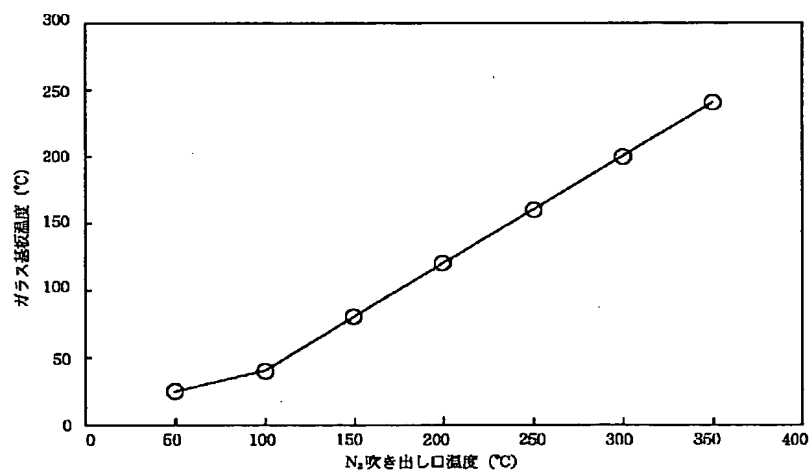
【図1】



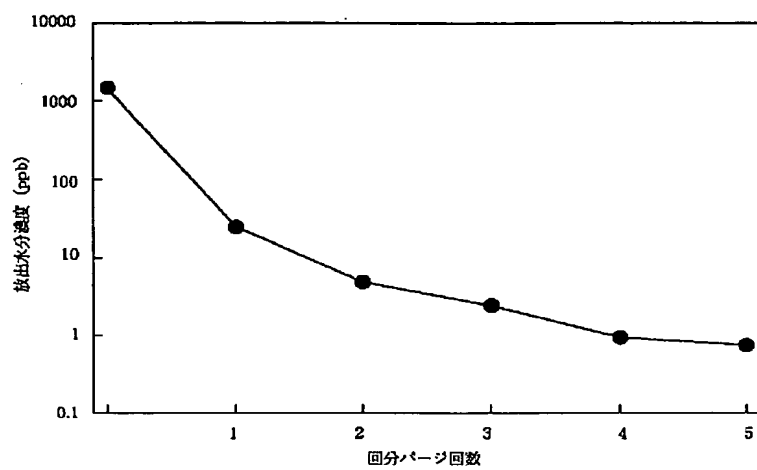
【図6】



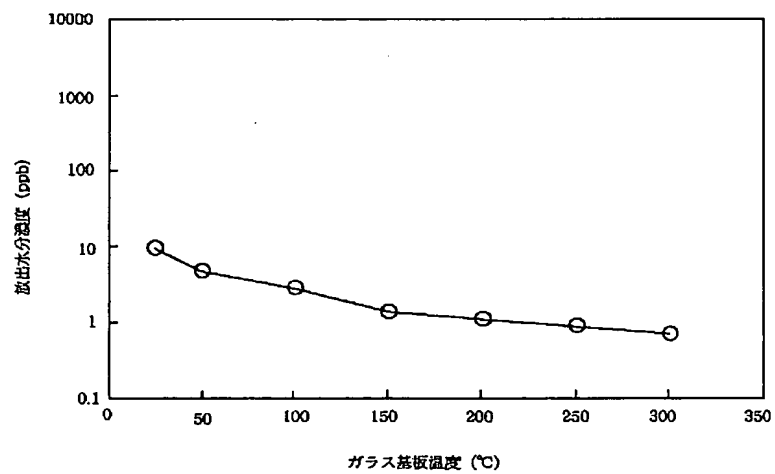
【図2】



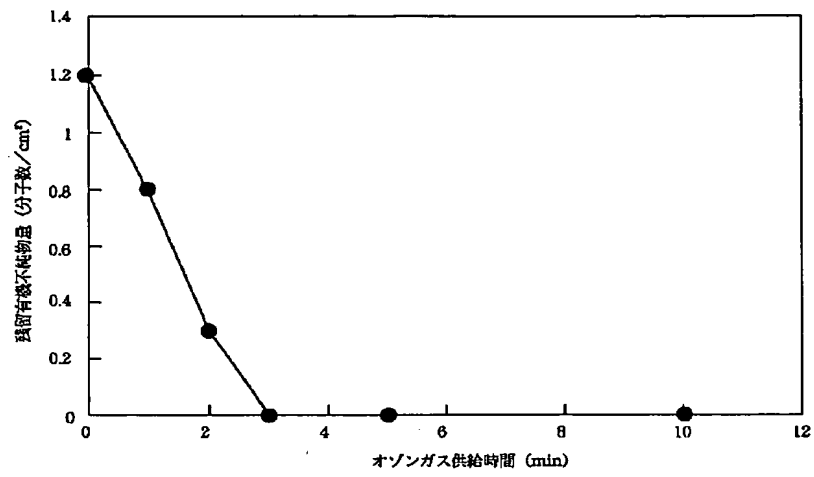
【図3】



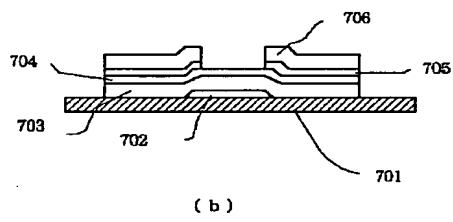
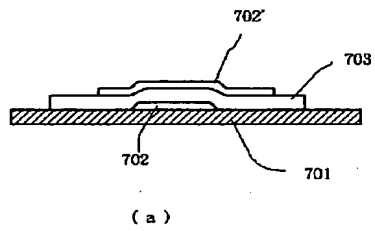
【図4】



【図5】



【図7】



Copy

HOFFMANN · EITLE

MÜNCHEN LONDON

Translation of the OFFICIAL ACTION of the German Patent and Trademark Office

Date of the Official Action: September 24, 2004
Date Received: October 5, 2004
Official File Number: 100 42 881.9-33
Applicant: Mitsubishi Materials Silicon Corp. *et al.*
H · E File: 84 086 / aol
Date Response is Due: April 5, 2005

Request for Examination, day of payment August 31, 2000

The further examination of the above-identified patent application led to the result summarized below. A time limit of

six months

is granted for reply. This time limit commences upon delivery of this Official Action.

All documents (*e.g.* patent claims, description, parts thereof, drawings) attached to the response should each be filed in **duplicate** and on separate sheets. The response itself is required in single copy only.

If the patent claims, the description or the drawings are amended during the course of the procedure and the amendments have not been proposed by the Patent Office, the applicant is to state in detail where in the original documents the inventive features described in the new documents are disclosed.

Notice Regarding the Possibility of Branching Off Utility Models

The applicant of a patent application which was filed subsequent to January 1, 1987, with effect in the Federal Republic of Germany, can file a utility model application relating to the same application and simultaneously claim the application date of the prior patent application. This branching off (Sec. 5, Utility Model Act) is possible until the expiration of two months after the end of that month in which the patent application has been settled by legal rejection, withdrawal at the applicant's own free will or fictitious withdrawal, an opposition procedure has been concluded, or - in the case of the grant of the patent - the time limit for lodging an appeal against the decision to grant a patent has lapsed without an appeal having been filed. More detailed information in connection with the requirements for a utility model application, including this branching off, are contained in the information sheet for the filing of utility model applications (G 6181) which can be obtained free of charge at the Patent and Trademark Office and the Patent Information Centres.

In this Official Action, the following citations are mentioned for the first time (and the consecutive numbers given here will be retained throughout the proceedings):

- (1) EP 0 768 525 A2
- (2) JP 08125185 A (Abstract)
- (3) JP 07102372 A (Abstract)
- (4) JP 11183366 A (Abstract).

With the present documents, grant of a patent is not possible, rather, rejection of the application will have to be expected.

If a reply is not intended, short notification of receipt of this Official Action is requested.

The examination is based on the original documents with claims 1 to 14, the Figures received October 20, 2000, the claims 1 to 4, 8 and 13 being formulated as independent claims.

1. Formal Examination

The application lacks unity which is required for granting a patent. Thus, the subject matter of claims 1, 4 to 14 is an apparatus or a method for judging the maintenance times of semiconductor production apparatuses, the determination of the moisture concentration being of central importance.

As compared therewith, no monitoring of the moisture concentration is necessary in the purging methods claimed with claims 2 and 3.

The application therefore comprises two independent inventions from which no common inventive idea can be taken. Unity should therefore be established by division or explicit waiver.

3. Material Examination

A device for processing semiconductors is known from reference (1) (Fig. 1A and column 5, line 45), according to col. 5, line 55, in particular for CVD processes, wherein a gas inlet (5) is connected to a reaction chamber (2) in which a wafer is mounted, and a vacuum pump is connected according to the paragraph bridging columns 5 and 6. According to col. 5, lines 48 and 49, the gas inlet (5) is provided to lead various gases to the process chamber (2), according to col. 6, lines 9 to 16, to generate reactive gases, *e.g.*

SiH₄, around a semiconductor film onto the wafer (3), inert gases, such as nitrogen or argon, which - as the skilled person knows - serve for purging, and gases having a high coefficient of thermal conductivity, such as hydrogen. The skilled person reads into the text here, that the CVD apparatus known from (1) has the corresponding supply paths for the gases indicated. The skilled person knows that purging gases may also consist of mixtures of inert gases and gases having a high coefficient of thermal conductivity.

Further, according to col. 6, line 17 to 25, a measuring device is provided which analyses the gas which is discharged from the reaction chamber (2), in particular in view of moisture in the gas, according to col. 1, line 43.

Thus, all features of the CVD apparatus claimed in claim 1 are already known from document (1) or relate to mere professional skill.

The CVD apparatus of claim 1 is therefore not allowable for lack of inventive step.

As to the features of claim 2, see the prior art known from document (2). In this document, a purging method is disclosed in which a heated nitrogen flow is used for purging a substrate. The skilled person knows that nitrogen is very inert to reaction - thus, it represents an inert gas -, on the one hand, and has a high coefficient of thermal conductivity, on the other (see thereto document (3), penultimate sentence). The skilled person knows that purging gases may also consist of mixtures of inert gases and gases having a high coefficient of thermal conductivity. For this reason, he does not need to involve inventive step for replacing in the method known from (2) the heated nitrogen by a mixture of an inert gas and a gas having a high coefficient of thermal conductivity in order to thus arrive at the method of claim 2.

The purging method of claim 2 is therefore not patentable for lack of inventive step.

The features of claim 3 are known from document (1), col. 1, last para.

The method of claim 3 is thus no longer novel and therefore not patentable.

A method for determining the moisture concentration in semiconductor production apparatuses, in particular etching systems, is known from document (1), claims 51 and 53, wherein in a reaction chamber (see Fig. 1A, reference numeral 2) typically treatments with corrosive gases are carried out. According to claim 42, a device for laser spectroscopy is connected to the reaction chamber (2) which is used for the determination of the moisture according to claim 51 if the treatment is performed with corrosive gas.

Judging the maintenance times if the treatment was repeatedly performed with corrosive gas, is only a matter of professional skill.

The method of claim 4 is not patentable for lack of inventive step.

The calculation of the total moisture amount beginning with the previous maintenance cycle according to claim 5 is a mere matter of professional activity.

From document (1), col. 2, first para., it is already known that hints on contaminations and, thus, on maintenance cycles can also be obtained *via* a measurement of the pressure according to claim 6.

The method according to claim 7 is suggested by document (1), claim 51 and Fig. 1A.

A device is known from document (1), Fig. 1B, which can be used according to claim 51 as a moisture monitoring device. This device is provided with a tube, the one end of which is connected according to Fig. 1A to a reaction chamber (2), wherein corrosive gas flows - as the skilled person will read into the text from the feature "etching system" according to claim 53 - and which is provided according to claim 42 with a laser spectrometer for moisture analyses, according to claim 51, which is connected to the other end of the tube and measures the moisture which is contained in the corrosive gas supplied from the reaction chamber (2).

A comparable monitoring device is known from the Figure of document (4), reference numeral 5, in which the tube is provided with a tube heating mechanism.

The combination of the prior art known from (1) and (4) is suggested to the skilled person since the subject matter of both documents is the optical analysis of gases in tubes.

The device of claim 8 is therefore not patentable for lack of inventive step.

To use heating wire as the tube heating mechanism according to claim 9 is a mere matter of professional activity.

The features of claim 10 are known from (1), claim 51, as well as from Figs. 1A and 1B.

The cell heating mechanism according to claim 11 essentially consists of heating wires according to the description, page 31, last para.. The statements made in this Official Action to claim 9 will apply also here.

Claim 12 only involves professional activity.

A semiconductor production apparatus according to claim 13, which allows the flow of a corrosive gas on a wafer in a reaction chamber, and wherein a reaction of the corrosive gas on the surface of the wafer takes place, is known from document (1), (see the statements on claim 1 in the Official Action). Based on the prior art known from (1) and (4), is the use of a moisture monitoring device according to claim 8 in the known production apparatus suggested (see the statements on claim 8 in this Official Action).

The semiconductor production apparatus according to claim 13 is not patentable.

That the semiconductor production apparatus according to claim 14 must be equipped with wafer transport systems is prior art knowledge. From document (1), claims 1, 17, 19 and 68, the skilled person reads into the text that various vacuum chambers may be equipped with moisture measuring devices. It is therefore suggested that the vacuum chamber of the wafer transport system is also equipped with moisture measuring devices.

For the reasons indicated, grant of a patent is not possible with the present documents.

Examiner for Class H 01 L

Dr. *rer.nat.* Trzcinski

Encl:

copies of 5 references

Deutsches Patent- und Markenamt

München, den 24.09.04

Telefon: (0 89) 21 95 - 2785

Aktenzeichen: 100 42 881.9-33

Anmelder/Inhaber: 1. Mitsubishi Materials

Silicon Corp.

2. Nippon Sanso Corp.

Deutsches Patent- und Markenamt · 80297 München

Patentanwälte
Hoffmann & Eitle
Postfach 81 04 20
81904 München



Ihr Zeichen: 84 086 a/aw/sts

Bitte Aktenzeichen und Anmelder/Inhaber bei
allen Eingaben und Zahlungen angeben!

Zutreffendes ist angekreuzt ☒ und/oder ausgefüllt!

Prüfungsantrag, Einzahlungstag am 31.08.00

Eingabe vom **eingegangen am**

Die Prüfung der oben genannten Patentanmeldung hat zu dem nachstehenden Ergebnis geführt.

Zur Äußerung wird eine Frist von **6 Monat(en)**

gewährt. Die Frist beginnt an dem Tag zu laufen, der auf den Tag des Zugangs des Bescheids folgt.

Für Unterlagen, die der Äußerung gegebenenfalls beigelegt werden (z. B. Beschreibung, Beschreibungsteile, Patentansprüche, Zeichnungen), sind je **zwei** Ausfertigungen auf gesonderten Blättern erforderlich. Die Äußerung selbst wird nur in einfacher Ausfertigung benötigt.

Werden die Beschreibung, die Patentansprüche oder die Zeichnungen im Laufe des Verfahrens geändert, so hat der Anmelder, sofern die Änderungen nicht vom Deutschen Patent- und Markenamt vorgeschlagen sind, im Einzelnen anzugeben, an welcher Stelle die in den neuen Unterlagen beschriebenen Erfindungsmerkmale in den ursprünglichen Unterlagen offenbart sind.

In diesem Bescheid sind folgende Entgegenhaltungen erstmalig genannt. (Bei deren Nummerierung gilt diese auch für das weitere Verfahren):

Mit den vorliegenden Unterlagen kann eine Patenterteilung nicht in Aussicht gestellt werden; es muss vielmehr mit der Zurückweisung der Anmeldung gerechnet werden.

Falls eine Äußerung in der Sache nicht beabsichtigt ist, wird um eine formlose Mitteilung über den Erhalt des Bescheides erbeten.

Anlage: 4 Entgegenhaltungen

Hinweis auf die Möglichkeit der Gebrauchsmusterabzweigung

Der Anmelder einer mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland eingereichten Patentanmeldung kann eine Gebrauchsmusteranmeldung, die den gleichen Gegenstand betrifft, einreichen und gleichzeitig den Anmeldetag der früheren Patentanmeldung in Anspruch nehmen. Diese Abzweigung (§ 5 Gebrauchsmustergesetz) ist bis zum Ablauf von 2 Monaten nach dem Ende des Monats möglich, in dem die Patentanmeldung durch rechtskräftige Zurückweisung, freiwillige Rücknahme oder Rücknahmefiktion erledigt, ein Einspruchsverfahren abgeschlossen oder - im Falle der Erteilung des Patents - die Frist für die Beschwerde gegen den Erteilungsbeschluss fruchtlos verstrichen ist. Ausführliche Informationen über die Erfordernisse einer Gebrauchsmusteranmeldung, einschließlich der Abzweigung, enthält das Merkblatt für Gebrauchsmusteranmelder (G 6181), welches kostenlos beim Patent- und Markenamt und den Patentinformationszentren erhältlich ist.

**Dokumentenannahme
und Nachbriefkasten
nur
Zweibrückenstraße 12**

Hauptgebäude:
Zweibrückenstraße 12
Zweibrückenstraße 5-7 (Breiterhof)
Markenabteilungen:
Cincinnatistraße 64
81534 München

Hausadresse (für Fracht):
Deutsches Patent- und Markenamt
Zweibrückenstraße 12
80331 München

Telefon: (089) 2195-0
Telefax: (089) 2195-2221
Internet: <http://www.dpma.de>

Zahlungsempfänger:
Bundeskasse Weiden
BBk München
Kto.Nr.: 700 010 54
BLZ: 700 000 00
BIC (SWIFT-Code): MARKDEF1700
IBAN: DE94 7000 0000 0070 0010 54



- 1) EP 0768525 A2
- 2) JP 08125185 A (Abstract)
- 3) JP 07102372 A (Abstract)
- 4) JP 11183366 A (Abstract)

Der Prüfung liegen die ursprünglichen Unterlagen mit den Ansprüchen 1 bis 14 zugrunde, ferner die am 20.10.2000 eingegangenen Figuren, wobei die Ansprüche 1 bis 4, 8 und 13 als nebengeordnete Ansprüche formuliert sind.

1. Formale Prüfung

Die Anmeldung weist nicht die zur Erteilung eines Patents erforderliche Einheitlichkeit auf. So ist der Gegenstand der Ansprüche 1, 4 bis 14 ein Vorrichtung oder ein Verfahren zur Beurteilung von Wartungszyklen von Halbleiterherstellungseinrichtungen, wobei die Bestimmung der Feuchtigkeitskonzentration von zentraler Bedeutung ist. Demgegenüber ist bei den Spülverfahren, die mit den Ansprüchen 2 und 3 beansprucht sind, keine Überwachung der Feuchtigkeitskonzentration erforderlich.

Die Anmeldung weist somit zwei voneinander unabhängige Erfindungen auf, die keinen gemeinsamen Erfindungsgedanken erkennen lassen. Die Einheitlichkeit ist durch Ausscheidung oder ausdrücklichen Verzicht herzustellen.

2. Sachliche Prüfung

Aus der Druckschrift 1), Fig. 1A und Spalte 5, Zeile 45 ist eine Einrichtung zur Prozessierung von Halbleitern, gemäß Spalte 5, Zeile 55 insbesondere für CVD-Prozesse bekannt, wobei an einer Reaktionskammer (2), in welcher ein Wafer (3) angeordnet ist, ein Gaseinlass (5) und gemäß dem die Spalten 5 und 6 überspannenden Absatz eine Vakuumpumpe angeschlossen

ist. Der Gaseinlass (5) ist gemäß Spalte 5, Zeile 48 und 49 dazu vorgesehen, verschiedene Gase zur Prozesskammer (2) zu führen, gemäß Spalte 6, Zeile 9 bis 16 reaktive Gase, beispielsweise SiH_4 , um einen Halbleiterfilm auf dem Wafer (3) auszubilden, Inertgase wie Stickstoff oder Argon, die - wie dem Fachmann bekannt ist - zum Spülen dienen, und Gase mit einem hohen Wärmeleitungskoeffizienten wie beispielsweise Wasserstoff. Der Fachmann liest dabei mit, dass die aus 1) bekannte CVD-Einrichtung die entsprechenden Zuführpfade für die genannten Gase aufweist. Dem Fachmann ist bekannt, dass Spülgase auch aus Mischungen von Inertgasen und Gasen mit hohem Wärmeleitungskoeffizienten bestehen können. Ferner ist gemäß Spalte 6, Zeile 17 bis 25 ein Messgerät vorgesehen, welches das Gas, das von der Reaktionskammer (2) ausgestoßen wird, analysiert, gemäß Spalte 1, Zeile 43 insbesondere die Feuchtigkeit in dem Gas.

Somit sind alle Merkmale der mit dem Anspruch 1 beanspruchten CVD-Einrichtung bereits aus 1) bekannt oder betreffen rein fachmännisches Handeln.

Die CVD-Einrichtung des Anspruch 1 ist daher mangels Erfindungshöhe nicht patentfähig.

Zu den Merkmalen des Anspruchs 2 vgl. den aus der Druckschrift 2) bekannten Stand der Technik. Hier ist ein Spülverfahren offenbart, bei dem ein erwärmter Stickstofffluss zum Spülen eines Substrates verwendet wird. Dem Fachmann ist bekannt, dass Stickstoff zum einen sehr reaktionsträge ist - und damit ein Inertgas - zum anderen, dass Stickstoff auch einen hohen Wärmeleitungskoeffizienten aufweist, vgl. dazu Druckschrift 3) vorletzter Satz. Dem Fachmann ist bekannt, dass Spülgase auch aus Mischungen von Inertgasen und Gasen mit hohem Wärmeleitungskoeffizienten bestehen können. Es bedarf daher für ihn keines erfinderischen Schritts, bei dem aus 2)

bekannten Verfahren, den erwärmten Stickstoff durch ein Gemisch aus einem Inertgas und einem Gas mit hohem Wärmeleitkoeffizienten zu ersetzen, um so zum Verfahren des Anspruchs 2 zu gelangen.

Das Spülverfahren des Anspruch 2 ist somit mangels Erfindungshöhe nicht patentfähig.

Die Merkmale des Anspruchs 3 sind aus 1), Spalte 1, letzter Absatz bekannt.

Das Verfahren des Anspruchs 3 ist somit nicht mehr neu und daher nicht patentfähig.

Aus der Druckschrift 1), Anspruch 51 und 53 ist ein Verfahren zur Bestimmung der Feuchtigkeitskonzentration in Halbleiterherstellungseinrichtungen bekannt, insbesondere von Ätzsystemen, wo in einer Reaktionskammer, vgl. Fig. 1A, Bezugszeichen (2) typischerweise Behandlungen mit korrosiven Gasen durchgeführt werden. An die Reaktionskammer (2) ist gemäß Anspruch 42 eine Vorrichtung zur Laserspektroskopie angeschlossen, die gemäß Anspruch 51 zur Bestimmung der Feuchtigkeit verwendet wird, wenn die Behandlung mit korrosivem Gas durchgeführt wird.

Aus der Feuchtigkeitskonzentration die Wartungszeiten zu Beurteilen, wenn die Behandlung mit korrosivem Gas wiederholt durchgeführt wurde, ist eine rein fachmännische Tätigkeit.

Das Verfahren des Anspruchs 4 ist mangels Erfindungshöhe nicht patentfähig.

Die Berechnung der Gesamtfeuchtigkeitsmenge seit dem vorherigen Wartungszyklus gemäß dem Anspruch 5 ist eine rein fachmännische Tätigkeit.

Dass auch gemäß dem Anspruch 6 über die Messung des Drucks Hinweise auf Verunreinigungen und damit auf Wartungszyklen erlangt werden können, ist bereits aus 1), Spalte 2, erster Absatz bekannt.

Das Verfahren gemäß dem Anspruch 7 ist aus 1), Anspruch 51 und Fig. 1A nahe gelegt.

Aus der Druckschrift 1), Fig. 1B ist eine Vorrichtung bekannt, die gemäß Anspruch 51 als Feuchtigkeitsüberwachungseinrichtung verwendet werden kann. Diese ist mit einem Rohr versehen, dessen eines Ende gemäß der Fig. 1A mit einer Reaktionskammer (2) verbunden ist, in welchem - wie der Fachmann aus dem Merkmal „Ätzsystem“ gemäß Anspruch 53 mitliest - korrosives Gas fließt, und gemäß Anspruch 42 mit einem Laserspektrometer, gemäß Anspruch 51 zur Feuchtigkeitsanalyse versehen ist, das mit dem anderen Ende des Rohrs verbunden ist, und die Feuchtigkeit misst, die in dem korrosiven Gas enthalten ist, das von der Reaktionskammer (2) zugeführt wird.

Aus der Figur der Druckschrift 4), Bezugszeichen 5 ist eine vergleichbare Überwachungseinrichtung bekannt, bei der das Rohr mit einem Rohrheizmechanismus versehen ist.

Die Kombination des aus 1) und 4) bekannten Stands der Technik ist für den Fachmann naheliegend, da der Gegenstand beider Druckschriften die optische Analyse von Gasen in Rohren ist.

Die Vorrichtung des Anspruch 8 ist daher aufgrund mangelnder Erfindungshöhe nicht patentfähig.

Gemäß dem Anspruch 9 Heizdraht als Rohrheizmechanismus zu verwenden, betrifft rein fachmännisches Handeln.

Die Merkmale des Anspruchs 10 sind aus 1), Anspruch 51 sowie den Fig. 1A und 1B bekannt.

Die Zellenheizvorrichtung gemäß dem Anspruch 11 besteht gemäß der Beschreibung, Seite 31, letzter Absatz im wesentlichen aus Heizdrähten. Es gelten die Bescheidsausführungen zum Anspruch 9.

Der Anspruch 12 betrifft rein fachmännisches Handeln.

Eine Halbleiterherstellungseinrichtung gemäß dem Anspruch 13, welche den Fluss eines korrosiven Gases auf einen Wafer in einer Reaktionskammer gestatte, und bei welcher eine Reaktion des korrosiven Gases auf der Oberfläche des Wafers stattfindet, ist aus der Druckschrift 1) bekannt, vgl. die Bescheidsausführungen zum Anspruch 1. Die Verwendung einer Feuchtigkeitsüberwachungseinrichtung gemäß dem Anspruch 8 bei der bekannten Herstellungseinrichtung ist aufgrund des aus 1) und 4) bekannten Stands der Technik naheliegend, vgl. die Bescheidsausführungen zum Anspruch 8.

Die Halbleiterherstellungseinrichtung gemäß dem Anspruch 13 ist nicht patentfähig.

Dass Halbleiterherstellungseinrichtungen gemäß dem Anspruch 14 mit Wafertransportsystemen versehen werden, ist Stand der Technik. In der Druckschrift 1), Ansprüche 1, 17, 19 und 68 liest der Fachmann mit, dass verschiedenartige Vakuumkammern mit Feuchtigkeitsmessgeräten ausgestattet sein können. Demnach ist es naheliegend auch die Vakuumkammer des Wafertransportsystems mit Feuchtigkeitsmessgeräten auszustatten.

Aus den genannten Gründen ist mit den vorliegenden Unterlagen die Erteilung eines Patents nicht möglich.

Prüfungsstelle für Klasse H01L

Dr. Trzcinski

Dr. rer. nat. Trzcinski
Hausruf 2659